

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-201843

(43)Date of publication of application : 04.08.1995

(51)Int.Cl.

H01L 21/316

H01L 21/304

(21)Application number : 05-350215

(71)Applicant : TOKYO ELECTRON LTD
TOKYO ELECTRON KYUSHU KK

(22)Date of filing : 28.12.1993

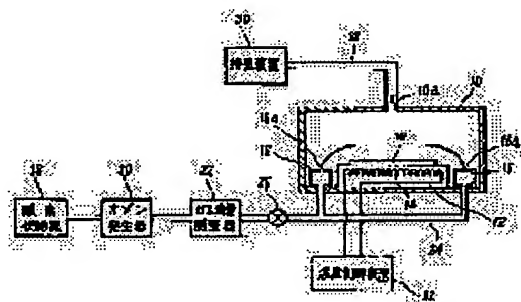
(72)Inventor : FUJIMOTO AKIHIRO
YAEGASHI HIDETAMI

(54) METHOD FOR FORMING SOG FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve quality of an SOG film, by removing an organic material from the surface and inside of the film effectively without damaging the film.

CONSTITUTION: In a treatment chamber 10, a heating plate 12 has an inner exothermic resistance element 14 for heating a semiconductor wafer (W). Around the heating plate 12, a gas feeding chamber 16 for supplying an ozone gas as a treating or atmospheric gas to the semiconductor wafer (W) is provided in a circumferential direction. The exothermic resistance element 14 is connected electrically to a temperature controller 32 outside the treatment chamber 10, and the surface of the workpiece (wafer W) is heated to a desired temperature by the controller 32. The ozone gas, supplied through a tube 24 from an ozone generator 20 to the gas feeding chamber 16 in the treatment chamber 10, spouts out uniformly in a circumferential direction through gas holes 16a formed at intervals on the upper face of the gas feeding chamber 16. The ozone gas flows over the surface of the workpiece (wafer W) and is discharged through a discharging hole 10a.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.03.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3225331

[Date of registration] 31.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-201843

(43)公開日 平成7年(1995)8月4日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/316		G 7352-4M		
21/304	3 4 1 D			

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-350215

(22)出願日 平成5年(1993)12月28日

(71)出願人 000219967

東京エレクトロン株式会社
東京都港区赤坂5丁目3番6号

(71)出願人 592104715

東京エレクトロン九州株式会社
佐賀県鳥栖市西新町1375番地41

(72)発明者 藤本 昭浩

熊本県菊池郡菊陽町津久礼2655番地 東京
エレクトロン九州株式会社熊本事業所内

(72)発明者 八重樫 英民

東京都新宿区西新宿2丁目3番1号 東京
エレクトロン株式会社内

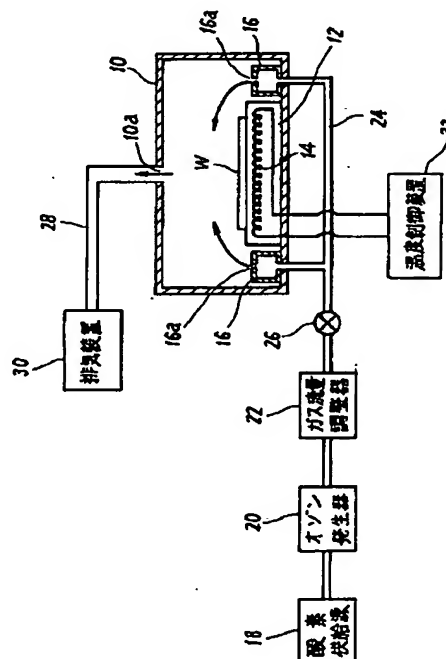
(74)代理人 弁理士 佐々木 聖孝

(54)【発明の名称】 SOG膜の形成方法

(57)【要約】

【目的】SOG膜に損傷を与えることなく膜表面のみならず膜内部からも有機物を効果的に除去して膜質を向上させる。

【構成】処理室10内で、熱板12の中には半導体ウエハWを加熱するための発熱抵抗体14が内蔵されており、熱板12の外側には半導体ウエハWに処理ガスまたは雰囲気ガスとしてオゾンを供給するためのガス導入室16が周回方向に設けられている。発熱抵抗体14は室外の温度制御装置32に電気的に接続され、温度制御装置32の制御によって被処理体(半導体ウエハW)の表面が所望の温度に加熱される。オゾン発生器20より配管24を通して処理室10内のガス導入室16に導入されたオゾンは、ガス導入室16の上面に所定ピッチで設けられた多数のガス噴射口16aより周回方向均一に所定の流量で噴き出して被処理体(半導体ウエハW)の表面付近を流れ、排気口10aから排出される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定の下地膜の上にSOGを塗布する第1の工程と、

前記第1の工程の後に前記SOG膜をアニールしてキュアする第2の工程と、

前記第2の工程の後に前記SOG膜をエッチバックして膜表面を平坦化する第3の工程と、

前記第3の工程の後に、前記SOG膜を所定温度に加熱しながらオゾンの雰囲気中に晒して、前記SOG膜から有機物を除去する第4の工程と、を有するSOG膜の形成方法。

【請求項2】 所定の下地膜の上にSOGを塗布する第1の工程と、

前記第1の工程の後に、前記SOG膜を所定温度に加熱しながらオゾンの雰囲気中に晒して、前記SOG膜から有機物を除去する第2の工程と、

前記第2の工程の後に前記SOG膜をアニールしてキュアする第3の工程と、を有するSOG膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、一般に半導体デバイス製造における平坦化絶縁膜として用いられているSOG膜を形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、半導体デバイスの多層配線構造において層間絶縁膜を形成する際の平坦化技術としてSOG (Spin On Glass) 塗布法が用いられている。このSOG塗布法は、一般には、図3に示すように、半導体基板の配線パターン面上にプラズマCVDまたはTEOSによって堆積されたSiO₂膜を下地として、この下地膜の上にSOGを所望の膜厚に塗布し、塗布したSOG膜をアニール (焼きしめ) してキュアし、次にエッチバックにより配線付近の凸面を削って平坦面の層間絶縁膜とするものである。多層配線構造の場合は、上記のようにしてSOG膜を形成した後、図4に示すように、プラズマCVDによってSiO₂膜をSOG膜の上に被膜し、このSiO₂膜にピアコンタクトを開けてから、上層側の配線をパターニングするようにしている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、SOGの材料には、有機成分を基本的に含んでいる有機系のものと有機成分を基本的に含まない無機系のものとがある。無機系のSOG膜は、無機物だけの緻密な組成で、吸湿性が小さいという利点はあるが、焼きしめ時の応力によって収縮しやすいため、1度の塗布で厚い膜を形成するのが難しく、2度塗りや余儀なくされるという欠点がある。

【0004】有機系のSOG膜は、無機系のSOG膜とは逆に、焼きしめ時の応力によって収縮し難いため1度塗りでも十分に厚い膜が得られるが、有機物を含んでいる

ために、膜質が劣化しやすいうえ、エッチバックによってSOG膜の表面に有機物が堆積するという不具合がある。つまり、SOG膜のエッチバックにおいては、エッチングガスたとえばCF₄とSOG中の無機物SiO₂との反応生成物は気化するが、エッチングガスと有機物とは基本的には反応せず、たとえ反応しても反応生成物 (有機化合物) は気化せずにそのまま残るため、どうしてもSOG膜の表面にミクロンレベルの厚さではあるが有機物が堆積してしまう。このような有機物の堆積膜の上に、次の工程でプラズマCVD膜を成膜したならば、膜同士の密着性は良くなく、容易に膜剥がれを起こしやすい。

【0005】そこで、エッチバック後にSOG膜表面に堆積している有機物を除去するために、常法の酸素プラズマによるアッシングが考えられる。しかし、このアッシング方法は、プラズマまたはイオンを照射して物理的な力で有機物を除去する方法であるから、SOG膜に結晶欠陥等の損傷を与えてしまうという不具合がある。また、単にアッシング処理によってSOG膜表面の有機物を除去しても、膜内部には依然と有機物が残っているため、膜質そのものを向上させることにはならないという問題もある。

【0006】本発明は、かかる問題点を鑑みてなされたもので、SOG膜に損傷を与えることなく膜表面のみならず膜内部からも有機物を効果的に除去して膜質を向上させるようにしたSOG膜の形成方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明の第1のSOG膜の形成方法は、所定の下地膜の上にSOGを塗布する第1の工程と、前記第1の工程の後に前記SOG膜をアニールしてキュアする第2の工程と、前記第2の工程の後に前記SOG膜をエッチバックして膜表面を平坦化する第3の工程と、前記第3の工程の後に、前記SOG膜を所定温度に加熱しながらオゾンの雰囲気中に晒して、前記SOG膜から有機物を除去する第4の工程とを有する方法とした。

【0008】また、本発明の第2のSOG膜の形成方法は、所定の下地膜の上にSOGを塗布する第1の工程と、前記第1の工程の後に、前記SOG膜を所定温度に加熱しながらオゾンの雰囲気中に晒して、前記SOG膜から有機物を除去する第2の工程と、前記第2の工程の後に前記SOG膜をアニールしてキュアする第3の工程とを有する方法とした。

【0009】

【作用】本発明者は、本発明に到達する過程で、次のような極めて重要な事実を見いだした。つまり、本発明者は、SOG膜を所定温度に加熱しながらオゾンの雰囲気中に晒すと、オゾンの熱分解によって生じた酸素原子ラジカルがSOG膜表面に存在する有機物と化学反応するだ

けでなく、膜内部に存在する有機物とも化学反応し、その膜内部の反応によって有機物の抜けた場所で無機物が再結合して無機物の結合の鎖が長くなり、SOG膜の膜質が向上することを突き止めた。

【0010】本発明の第1のSOG膜の形成方法では、第4の工程において、上記のような酸素ラジカルと有機物との化学反応により、第3の工程（エッチバック工程）でSOG膜表面に堆積していた有機物が除去されると同時に、膜内部の有機物も除去される。

【0011】本発明の第2のSOG膜の形成方法では、第2の工程において、上記のような酸素ラジカルと有機物との化学反応により、SOG膜表面に付着している有機物の汚れが除去されると同時に、膜内部の有機物が除去される。したがって、SOG膜は、有機物が含まないか、わずかしかな含まない状態で、第3の工程（アニール工程）でキュアされる。

【0012】本発明の方法では、物理的な衝撃を与えることなく酸素原子ラジカルによる化学反応によって有機物を除去するので、SOG膜に損傷を与えるおそれはない。

【0013】

【実施例】以下、図1および図2を参照して本発明の実施例を説明する。

【0014】図1は、本発明の一実施例によるSOG膜の形成方法においてSOG膜から有機物を除去するためのオゾン処理を行う装置の構成を示す。

【0015】この処理装置は、密閉可能な処理室または容器10を有し、この処理室10の中央に、載置台として円盤状の熱板12を配設してなる。熱板12は、熱伝導率の高い金属たとえばアルミニウムからなり、その上

面には被処理基板としてSOG膜を有する半導体ウエハWが載置される。処理室10内で、熱板12の中には半導体ウエハWを加熱するためのヒータたとえば発熱抵抗体14が内蔵されており、熱板12の外側には半導体ウエハWに処理ガスまたは雰囲気ガスとしてオゾン进行供給するためのガス導入室16が周回方向に設けられている。

【0016】処理室10の外には、オゾンの原料として酸素を供給する酸素供給源18、この酸素供給源18より供給される酸素を基にオゾン进行生成するオゾン発生器20および処理室10に供給されるオゾンの流量を制御するためのガス流量調整器22が配管24を介して直列に処理室10内のガス導入室16に接続され、配管24に開閉弁26が介設されている。処理室10の天井面中央部には排気口10aが設けられており、この排気口10aに配管28を介して真空ポンプ等からなる排気装置30が接続されている。

【0017】オゾン発生器20より配管24を通して処理室10内のガス導入室16に導入されたオゾンは、ガス導入室16の上面に所定ピッチで設けられた多数のガ

ス噴射口16aより周回方向均一に所定の流量で噴き出して被処理体（半導体ウエハW）の表面付近を流れ、天井の排気口10aから排出される。

【0018】また、処理室10内の熱板12に内蔵されているヒータ（発熱抵抗体14）は室外に設けられた温度制御装置32に電気的に接続され、温度制御装置32の制御によって被処理体（半導体ウエハW）の表面が所望の温度に加熱されるようになっている。

【0019】かかる処理室10において、被処理体（半導体ウエハW）を所定温度に加熱しながら所定の圧力（減圧）の下で所定濃度のオゾンに所定時間晒すことで、オゾンの熱分解によって生じる酸素原子ラジカルO[・]がウエハ表面部のSOG膜に付着または含有されている有機物C、H、Oと良好に酸化反応し（反応生成物CO₂、H₂Oは排気口10aより排出される）、SOG膜の膜全体から有機物が効果的に除去される。

【0020】本発明の一実施例によれば、常法の塗布工程たとえばスピンコート法によって所定の下地膜たとえばSiO₂膜上に有機系のSOG膜を所望の膜厚に塗布し、次に常法のアニール工程たとえば縦型炉による熱処理によってSOG膜をキュアし、次に常法のエッチバックたとえばCF₄をエッチングガスとして用いるコールドウォール式のドライエッチングによってSOG膜の表面を平坦化した半導体ウエハWが、本処理装置においてオゾン処理を施されてよい。

【0021】この場合、エッチバックによってSOG膜表面には有機物が堆積しており、SOG膜内部にも相当の有機物が残っている。本実施例においては、処理条件を適当な値に選ぶことによって、たとえば処理面温度を150～1400℃、オゾン流量を15～30リットル/分、オゾン濃度を5～20wt%、処理面近傍の圧力を200～700Torr、処理時間を10～180秒の範囲内で選ぶことによって、被処理体（半導体ウエハW）のSOG膜表面から有機物の堆積膜を良好に除去できると同時に、SOG膜内部からも有機物を効果的に除去し、SOG膜の膜質を向上させることができる。

【0022】このように、本発明によるオゾン処理は、SOG膜の膜全体から有機物を効果的に除去できるものであるから、エッチバックの前に、たとえば塗布工程の後に行ってもよい。この場合、SOG塗布工程ではSOGの塗布の直後に100～150℃程度に加熱して溶媒を蒸発させる乾燥工程が付随的に（つまりブリーベークとして）行われるのが通例であるから、かかる乾燥工程の後に半導体ウエハWを本処理装置の処理室10に搬入して、上記のような処理条件でオゾン処理を施せばよい。そうすると、SOG膜はこのオゾン処理で有機物を除去してから、アニール工程でキュアされることになり、SOG膜内において無機物のSi-O結合がより長い鎖で最結合し、良好な膜質が得られる。さらに、キュアされたSOG膜には有機物が残存していないか、ある

いは僅かしか残存していないため、次のエッチバック工程においてSOG膜の表面に有機物が堆積するようなこともなくなるという利点もある。

【0023】なお、アニール工程の後に、エッチバック工程に先立って本発明による有機物除去工程を行うことも可能である。さらに、塗布工程→有機物除去工程→アニール工程→有機物除去工程の順に処理を行ってもよい。

【0024】図2は、本発明によるオゾン処理を受けたSOG膜と受けないSOG膜とについてそれぞれの赤外線吸収スペクトルを示す図である。本発明によるオゾン処理を受けないで形成されたSOG膜（参考例）の場合は、有機物である $-CH_3$ 結合および $CH_3-Si-CH_3$ 結合にそれぞれ対応する吸収ピークが存在するのに加えて、無機物の結合においても鎖の長い $O-Si-O$ 結合と鎖の短い $Si-O$ 結合にそれぞれ対応する2つのピークが存在しているのがわかる。

【0025】これに対し、本発明によるオゾン処理を受けて形成されたSOG膜（実施例）の場合は、有機物の $-CH_3$ 結合や $CH_3-Si-CH_3$ 結合に対応する吸収ピークが無いだけでなく、無機物においても鎖の短い $Si-O$ 結合に対応する吸収ピークが無くなり、そのぶん $O-Si-O$ 結合に対応する吸収ピークが増大しているのがわかる。つまり、本発明のオゾン処理によれば、オゾンの熱分解によって生じる酸素原子ラジカル O^{\bullet} がSOG膜内の有機物 C 、 H 、 O と反応することで有機物基（ $-CH_3$ ）が除去または解離され、その有機物基の抜けた場所で Si と O が再結合して、 $Si-O$ 結合の鎖が長くなっていることがわかる。

【0026】また、本発明の有機物除去処理は、酸素原子ラジカルによる化学反応で有機物を除去する方法であるから、SOG膜に物理的な損傷を与えるおそれはない。

【0027】このように、アニール工程の前または後の＊

＊SOG膜に本実施例によるオゾン処理を施すことで、SOG膜に損傷を与えずに膜全体つまり膜表面のみならず膜内部からも有機物を効果的に除去することが可能であり、次の工程でSOG膜の上にプラズマCVD膜を成膜しても、膜同士の密着性は非常によく、膜剥がれ等の不具合が生じるおそれはなく、安定した多層配線構造を得ることができる。

【0028】上記した実施例は有機系のSOG膜に係るものであったが、本発明は無機系のSOG膜にももちろん適用可能である。

【0029】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のSOG膜の形成方法によれば、SOG膜に損傷を与えることなく、膜表面のみならず膜内部からも有機物を効果的に除去して、膜質を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例によるSOG膜の形成方法においてSOG膜から有機物を除去するためのオゾン処理を行う装置の構成を示す図である。

【図2】本発明によるオゾン処理を受けたSOG膜と受けないSOG膜とについてそれぞれの赤外線吸収スペクトルを示す図である。

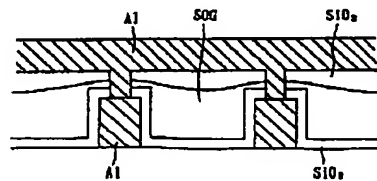
【図3】層間絶縁膜を平坦化するためのSOG塗布法の工程を示す図である。

【図4】多層配線構造の一例を示す略断面図である。

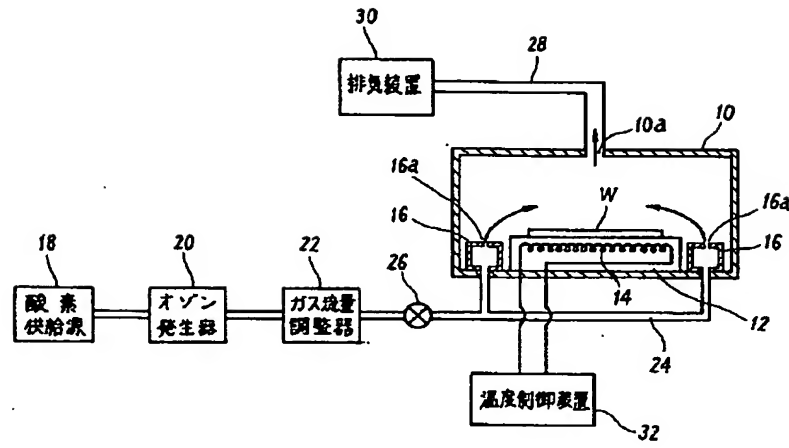
【符号の説明】

- | | |
|----|---------|
| 10 | 処理室 |
| 12 | 熱板 |
| 14 | ヒータ |
| 16 | オゾン導入室 |
| 20 | オゾン発生器 |
| 22 | ガス流量調整器 |
| 32 | 温度制御装置 |

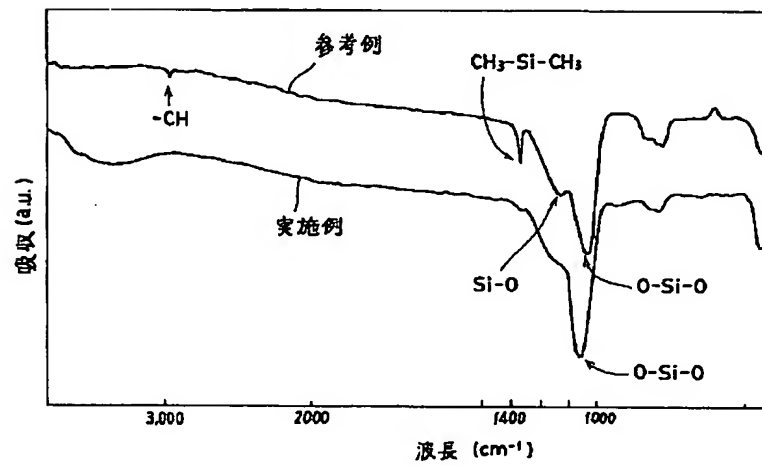
【図4】



【図1】



【図2】



(6)

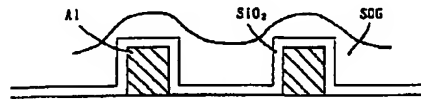
特開平7-201843

【図3】

(A) 塗布前



(B) 塗布後



(C) エッチバック後

